

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-262057

(43)Date of publication of application : 12.10.1993

(51)Int.Cl.

B41M 5/38

(21)Application number : 03-121076

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.05.1991

(72)Inventor : KOBAYASHI TATSUHIKO
OTA TAKAYUKI
KURODA KATSUHIKO

(54) IMAGE RECEIVING MATERIAL FOR THERMAL TRANSFER RECORDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the above image receiving material suitable for high temp. high speed printing using high energy by providing a sublimable dye image receiving layer on a base material using a water in oil type emulsion of a polyurethane resin.

CONSTITUTION: A polyurethane resin is dissolved or dispersed in an org. solvent having proper solubility to water to obtain an oil phase and, after a proper amount of a water in oil type emulsifier, pref. a polyurethane emulsifier is compounded with the oil phase, water is added to and dispersed in the oil phase under stirring to prepare a water in oil type emulsion of a polyurethane resin. This emulsion is applied to a base material such as synthetic paper and dried to obtain an image receiving material for thermal transfer recording having a sublimable dye image receiving layer. It is pref. to use a polyurethane dispersion containing polyurethane fine particles at the time of the preparation of the emulsion from the aspect of the fusion preventing effect and releasability of a transfer recording sheet. As an org. solvent for dissolving and dispersing polyurethane, MEK is used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-262057

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl.⁶
B 41 M 5/38

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

8905-2H

B 41 M 5/ 28

101 H

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-121078

(22)出願日 平成3年(1991)5月27日

(71)出願人 000005968

三變化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 小林 龍彦

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三

變化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 太田 隆之

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三

變化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 黒田 勝彦

神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三

變化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54)【発明の名称】 热転写記録用受像体

(57)【要約】

【構成】 基材の上に昇華性染料を受容する受像層が設けられた熱転写記録用受像体において、前記受像層がポリウレタン系樹脂の油中水型エマルジョンを用いて形成される多孔質層である。

【効果】 受像層が多孔質構造を有し染料の取り込みが良いため高濃度の記録ができ、受像層に耐熱性の高い微粒子を含むことによって色材層と受像層の融着が起こらず、熱による受像層表面の変形が少ない。

(2)

特開平5-262057

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の上に昇華性染料を受容する受像層が設けられた熱転写記録用受像体において、前記受像層がポリウレタン系樹脂の油中水型エマルジョンを用いて形成される多孔質層であることを特徴とする熱転写記録用受像体。

【請求項2】 該受像層の上に離型層を設けることを特徴とする請求項1記載の熱転写記録用受像体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱転写記録用受像体に関し、特に昇華性染料を色材とする転写記録用シートに対して使用される熱転写記録用受像体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、カラーハードコピーを得るための方法として、熱転写記録法がその簡便さ、製造の安価さ、メンテナンスの容易さ等から急速に広まっているが、特に写真用の高精細カラーハードコピーが得られるところから、染料転写方式が注目される様になってきた。この方式は、ベースフィルムの一方の面に昇華性染料（本発明に於て昇華性染料とは昇華もしくは気化性等を有する染料を総称し、以下同様とする）とバインダー樹脂を主成分とする色材層を有する転写記録用シートを、サーマルヘッドなどの加熱手段により加熱し、染料を、染料染着性の樹脂を主成分とする受像層を基体の表面に有する受像体上に転写して記録を行うが、受像体には下記のような性能が要求される。

①転写記録時、転写記録用シートと融着することなく、記録後、転写記録用シートとの剥離が容易なこと。

②受像層での染料の染着性が良好で、高温度、高階調の記録が可能なこと。

③記録物の染料のにじみ、光退色性、暗退色性、耐溶剤性などの保存安定性が良好であること。

【0003】 転写記録用受像体の上記の性能を満足するため、受像層形成のための樹脂、離型剤、増感剤、光安定剤などの各種添加剤が、種々提案されてきた。さらに、最近ではプリントの高速化が求められ、そのためサーマルヘッドに高エネルギーを短時間印加することにより高速化がなされるようになってきた。又、さらに高速化を行う方法として、転写記録シートの基材に導電性フィルムを用いサーマルヘッドの代わりに記録電極を使用し、記録電極より導電性フィルムの中に電流を流してフィルム内でジュール熱を発生させ、熱効率を上げると共に電極への蓄熱を防ぐことにより、プリントのさらなる高速化が検討されている。

【0004】 それらのことにより上記三つの特性の内の項目が特に問題となってきており、いかに融着を起さず、剥離をスムーズにおこなわせるか工夫を要するところである。又、たとえ融着が起こらなくても、高温のために受像層表面が熱変形を起こし、特にイエロ

10

20

30

40

50

一、マゼンタ、シアンと3回プリントされる黒色部に光沢がなくなり、画像の品位が落ちるという問題も生じてきた。

【0005】 それらの問題を解決する方法として、受像層にポリウレタンポリオールとポリイソシアネートの架橋物を使用したり【特開昭61-132387号公報参照】、又、ポリエステル樹脂とイソシアネート、エポキシ、メラミン、フェノール等の硬化剤との架橋物を使うことが提案されている【特開昭62-25089号公報参照】。

【0006】 しかしながら、上記架橋物の受像層を使用した場合、受像層表面が硬くなり、それにより、融着や熱変形が起こりにくくなるものの、逆に硬くなつたために染料に対する染着性が悪くなり、画像濃度が低下するという問題が生じる。又、画像濃度を上げるためにには、架橋剤の添加量を減らさなくてはならず、そうすると、逆に融着や熱変形が起こりやすくなるという問題が生じ、両方の問題を同時に解決することが不可能であった。又、単に受像層に架橋物を使つただけでは、融着防止効果が不十分であり、特に通電シートと電極を使った通電方式でプリントしたときには、より高エネルギーがかかるため融着が起こりやすかった。

【0007】 また、染着性樹脂を用い多孔質層を受像層とし、染料を受像層内部まで拡散、吸着させ画像濃度を上げる方法として、特開昭61-164893号公報が提案されているが、この方法では多孔化が樹脂溶液の乾燥によるもので、均一かつ緻密な多孔質が再現よく得られにくいけれどなく、この際添加される可塑剤がブリードしやすいなどの問題があつて十分なものではなかつた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 この発明の目的は、転写記録用シートと融着が起こらざり、簡単に剥離可能であり、印画後の受像層表面の熱変形が少なく、なおかつ画像濃度が高い熱転写記録用受像体を提供することにある。本発明者らは上記課題を解決すべく試験検討した結果、種々ある樹脂のうちでも特定のポリウレタン系樹脂の油中水型、いわゆるW/O型エマルジョンを用いて多孔質層の受像層を設けることにより、本熱転写記録法に特有で且つ必須特性である熱転写時の転写記録用シートとの融着防止効果や剥離性が飛躍的に向上し、さらには、ポリウレタン系樹脂の有する耐熱変形性及び耐溶剤性等の特性と相まって、高エネルギーで高温、高速に印加する熱転写記録用の受像体として、非常に好適な受像体が得られることを見出だし、本発明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、基材の上に昇華性染料を受容する受像層が設けられた熱転写記録用受像体において、前記受像層がポリウレタン系樹脂の油中水型エマルジョンを用いて形成される多孔質層

(3)

特開平5-262057

4

3

であることを特徴とする熱転写記録用受像体を要旨とする。

【0010】以下、本発明を詳細に記述する。本発明の受像体に用いられる基材としては、主に紙基材、フィルム基材等の通常熱転写記録に用いられる基材を用いる事が可能であり、紙基材としては、セルロース繊維より得られる通常の紙類、好ましくはこれらに表面加工等を施したアート紙、コート紙、キャストコート紙、上質紙、合成樹脂より得られる合成紙等があげられ、またフィルム基材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、塩化ビニル系樹脂等のプラスチックフィルム、これらの積層体及びこれらと前記紙類との積層体等があげられる。

【0011】本発明の受像体において受像層はポリウレタン系樹脂のW/O型エマルジョン（油相に水滴が分散したエマルジョン）を用いて形成された多孔質構造を有するものである。該エマルジョンは、水に対し適度な溶解度をもつ有機溶媒中にポリウレタン系樹脂が溶解ないし分散した液を油相とし、W/O型乳化剤、好ましくはポリウレタン系乳化剤を適量用いて、攪拌下で水を添加し分散させることによって得られる。そして該エマルジョンを基材上に塗布し乾燥させると、先ず大半の有機溶媒が蒸発し樹脂が凝固し、統いて水と残存溶媒が蒸発することによって連通した気孔を有する均一で緻密な多孔質層を形成することができる。

【0012】前記有機溶媒としては、メチルエチルケトン、メチル- α -ブロビルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサン、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等の水に対し適度な溶解度をもつ溶媒があげられる。また、トルエンやキシレン等、水に対する溶解度の小さい溶媒、あるいはアルコール類、セロソルブ類、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド等水に対する溶解度の大きい溶媒も他の溶媒との組み合せにより水に対する溶解度を調節して使用することができる。これらの溶媒で沸点が高いものはなるべく使用量を少なくすることが望ましい。

【0013】本発明においてポリウレタン系樹脂の分散液は通常のウレタン原料を用いて得ることができるが、受像層に必要とされる転写記録用シートとの融着防止効果、剥離性、耐熱変形性及び耐溶剤性などが良い点からポリウレタン微粒子を含有するポリウレタン分散液を用いることが好ましい。該分散液は通常有機ジイソシアネート、ポリエーテル型、ポリエステル型、ポリカーボネート型などのポリオール及び短鎖シオール等の鎖延長剤を用いて前記溶媒のうち活性水素をもたない溶媒中で反応させることによって得られる。該分散液中にはポリウレタン微粒子が均一微細に分散しており、W/O型エマルジョンとした時にすぐれた分散安定性を示す。前記微

粒は有機ジイソシアネートと鎖延長剤が反応したハイドセグメントを主体としたものであり、粒径は通常5μm以下である。また、該分散液に更にポリウレタン樹脂を混合してもよい。

【0014】W/O型のポリウレタン系乳化剤は塗合体鎖中にポリオキシエチレン基のような親水基を適度な割合で有するものであり前記と同様な溶媒中で合成される。本発明において用いられるポリウレタン系樹脂のW/O型エマルジョンは前記のポリウレタン系樹脂の分散液にポリウレタン系乳化剤を加えた混合液を必要に応じ更に溶媒で希釈しこれに水を分散することによって使用されるものであり、該混合液は公知の方法により得られるものでもよいし、市販品を入手して用いてもよい。

【0015】本発明において、受像層を形成する樹脂はポリウレタン系樹脂単独でもよいが、錠和ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、ステレン樹脂、ポリアリレート樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース系樹脂等の樹脂を1種類または2種類以上含有していてもよい。

【0016】また本発明の受像体は、転写記録用シートとの融着防止効果や剥離性を良好にし、熱転写記録の受像体として極めてバランスの良い性能を付与するためには、該受像層の上に離型層を設けることが特に推奨される。この離型層の形成方法としては、該受像層上に、更に離型層を形成する工程を塗布等により付加する方法と、離型剤を該受像層形成スラリー中に添加混合し、該受像層中に含有せしめ、受像層の表面に離型剤の一部を形成せしめる方法がある。又、本発明で使用される離型剤としては、シリコーン系の化合物、各種のワックス類、フッ素系化合物、前記ポリウレタン系以外の微粒子等が有用である。この中でも特にシリコーン系の化合物は、その効果が大きく、その中でも特に未硬化又は少なくとも一部が未硬化なシリコーン系の化合物を受像層形成スラリー中に添加混合する方法で形成することが推奨される。

【0017】また、受像層あるいは受像層上に形成される離型剤を含む層中には露光による変色を防止する目的で紫外線吸収剤、紫外線安定剤、酸化防止剤などを1種類または2種類以上含有することが好ましい。また耐熱性、耐溶剤性の向上のため多官能イソシアネート硬化剤を用いることもできる。その他蛍光増白剤、帯電防止剤などが添加されていても良い。

【0018】本発明の受像層は前記のポリウレタン系樹脂のW/O型エマルジョン調製時に必要に応じて前記ポリウレタン系以外の樹脂及び各種添加剤を加え塗工液を調製し、例えばリバースロールコーティング、グラビアコーティング、ロッドコーティング、エアドクターコーティング、ダイコーティング、バーコーティング等を用い基材上に塗布し、乾燥する

50

(4)

特開平5-262057

5

ことにより得られる。基材上に形成させる受像層の厚さは乾燥塗膜として通常3~50μm、好みしくは5~30μmである。

【0019】なお、本発明の受像体とともに用いる感熱転写記録用シートは通常の方法で得られ、昇華型熱転写の場合使用される昇華性色素としては、アゾ系、アントラキノン系、ニトロ系、スチリル系、ナフトキノン系、キノフタロン系、アゾメチレン系、クマリン系、縮合多環*

(a) 受像体の作製

*系等の種々の非イオン性の昇華性色素があげられる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本実施例は本発明をなんら限定するものではない。なお実施例中、「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

実施例-1

6

ポリエーテル型ポリウレタン分散液 (固形分30%)	100部
ポリウレタン系乳化剤 (固形分30%)	7部
メチルエチルケトン	20部
トルエン	20部
アミノ変性シリコンオイル (信越化学製、KF-393)	0.5部
紫外線安定剤 (チバガイギー社、チヌピン144)	0.1部
紫外線吸収剤 (チバガイギー社、チヌピンP)	0.1部
酸化防止剤 (チバガイギー社、イルガノックス245)	0.1部
多官能イソシアネート硬化剤 (三塗化成製、マイテックNY-710A)	3部
水	50部

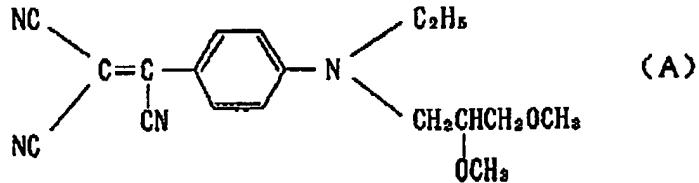
上記組成の塗工液を厚さ150μmのポリプロピレン製合成紙化バーコーターで塗布、乾燥し乾燥厚さ約15μmの受像層を形成させ受像体を作製した。なお、上記のポリウレタン分散液は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリテトラメチレンエーテルグリコール及びエチレングリコールを用い、メチルエチルケトン中で反応させて得たものであり、粒径3μm以下の微粒子を含むものである。

【0021】(b) カラーシートの作成

※インキ塗布面の背面が耐熱滑性加工された二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(6μm厚)に下記構造式(A)で表されるマゼンタ系昇華色素5部、AS樹脂(電気化学工業(株)製、商品名デンカAS-S)10部、トルエン85部、及びシクロヘキサン10部からなるインキを塗布、乾燥し、乾燥膜厚が約1μmの材層を形成し、カラーシートを作成した。

【0022】

【化1】



【0023】(c) 転写記録試験

上記のカラーシートのインキ塗布面を上記(a)で作成した受像体と重ね8ドット/mmの発熱抵抗体密度を有する薄膜型ライナーマルヘッドを使用して、下記条件で★40

記録ライン密度
サーマルヘッドの印加電力
サーマルヘッドの印加パルス幅

8ライン/mm
0.4W/ドット
5ミリ秒

(d) 記録物の表面観察及び保存安定性試験

上記記録物の印画部表面を顕微鏡観察し、熱変形の跡を観察した結果を後記表1に示した。

【0025】又、上記の記録物をキセノンフェードメーターで80時間露光し露光後の変退色の程度を色差計で測定した結果を後記表1に示した。

実施例-2

実施例-1においてポリエーテル型ポリウレタン分散液の代りに固形分が同じ30%のポリエスチル型ポリウレタン分散液を用いた以外は実施例-1と同様の方法により受像体を作製した。なお上記のポリウレタン分散液は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリブチレンアジペート及びエチレングリコールを用い、メチルエチルケトン中で反応させて得たものであり、粒径3

(5)

特開平5-262057

7

8

 μm 以下の微粒子を含有するものである。

* 試験を行ない、その結果を表-1に示した。

【0026】実施例-1と同様にカラーシートを作製し* 比較例-1

ポリエステル樹脂（東洋紡織製、バイロン290）	100部
アミノ酸性シリコンオイル（信越化学製、KF-398）	5部
トルエン	600部
メチルエチルケトン	600部

上記組成の施工液を実施例-1と同様にして受像体を作 *** 【0027】

製した。実施例-1と同様にして試験を行ない、その結果を表-1に示した。

表-1

	実施例-1	実施例-2	比較例-1
熱変形の程度 (*)	○	○	×
記録物色濃度	2.02	2.13	1.90
記録物の色の にじみの程度	無し	無し	少し有り
記録物の露光後 の変退色 (ΔE)	4	3	37

*) 热変形の程度が殆ど認められないものを○、热変形の程度が大きいものを×とした。

【0028】

【発明の効果】熱転写記録用の受像体として本発明品を用いた場合、受像層が多孔質構造を有し染料の取り込みが良いため高濃度の記録ができ、受像層に耐熱性の高い微粒子を含むことによって色材層と受像層の融着が起らず、熱による受像層表面の変形が少ない。従って低エネルギー印加時のざらつきが小さいばかりでなく高エネ

ルギー印加時においても受像層表面の光沢低下が少なく、なおかつ画像の保存性が良好な記録物を得ることができます。特に高速記録のためにサーマルヘッドで高エネルギー印加を行った場合や、さらに高速化するために

30 通電方式で印加を行った場合に有効である。

【0029】従って、近年急速に普及しつつあるファクシミリ、プリンタ、複写機等のOA端末機におけるカラー記録やテレビ画像のカラー記録用などに有利に使用できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox.**